

⑯ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑯ Offenlegungsschrift  
⑯ DE 195 03 053 A 1

⑯ Int. Cl. 6:  
**C 08 G 63/88**

C 08 G 63/82  
C 08 G 63/181  
B 65 D 85/72  
B 29 B 13/00  
// C08G 63/83,63/87,  
63/183,63/189,63/199

⑯ Anmelder:  
Zimmer AG, 80388 Frankfurt, DE

⑯ Erfinder:  
Schumann, Heinz-Dieter, Dr., 63477 Maintal, DE;  
Thiele, Ulrich, Dr., 63486 Bruchköbel, DE

⑯ Verfahren zur direkten Herstellung von Polyester-Verpackungen

⑯ Verfahren zur direkten Herstellung von geformten, geschmacksneutralen Verpackungen aus thermoplastischen Polyestern, deren Diol-Komponente zu mindestens 70 Gew.-% aus Ethylenglykol besteht, wobei die Herstellung des Polyesters in Gegenwart üblicher Katalysatoren und zusätzlich von Kobalt-Verbindungen und der gleichen bis doppelten molaren Menge an Phosphor-Verbindungen erfolgt, in die Polyesterschmelze unmittelbar nach Austritt aus dem Reaktor ein sich inert verhaltendes Gas eingeleitet und in der Schmelze gleichmäßig verteilt wird, unmittelbar benachbart zu der Gaseinleitung 0,05 bis 1,0 Gew.-% einer schwerflüchtigen Amid-Verbindung zugesetzt werden, die Polyesterschmelze unmittelbar vor der Formgebungsvorrichtung einer Vakuumentgasung unterworfen wird, und die Schmelze ab Austritt aus dem Reaktor bei einer maximal 35°C über der Kristallitschmelztemperatur des Polyesters liegenden Temperatur in maximal 30 min direkt der Formgebungsvorrichtung zugeführt wird.

DE 195 03 053 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

BUNDESDRUCKEREI 06. 96 602 032/122

9/28

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein kontinuierliches Verfahren zur direkten Herstellung, ausschließlich in der Schmelzphase, von Verpackungen aus thermoplastischen Polyestern, die auf Grund ihres niedrigen Acetaldehyd-Gehaltes eine geschmacksneutrale Verpackung und Lagerung von Lebensmitteln erlauben.

5 Polyester für Lebensmittelverpackungen muß außer einer relativ hohen Viskosität eine möglichst geringe Konzentration an Acetaldehyd aufweisen, da dieser den verpackten Lebensmitteln einen unangenehmen Geschmack und Geruch verleiht.

10 Durch Schmelzphase-Polykondensation von niedrigmolekularen Dicarbonsäure-Diol-Estern in konventionellen Rührautoklaven (z. B. US-Patent 4 020 049) werden Polyester mit einer Intrinsic-Viskosität von etwa 0,55 bis 0,65 dl/g und in speziellen Reaktoren, z. B. Ringscheibenreaktoren (US-Patent 3 499 873), Polyester mit Intrinsic-Viskositäten bis zu etwa 1,0 dl/g erhalten. Einleiten eines inerten Gasstromes in feinverteilter Form in die flüssige Reaktionsmasse während der Polykondensation soll die Reaktionsgeschwindigkeit und folglich die Viskosität bzw. die Thermostabilität des Polyesters erhöhen. Eine Minderung des Acetaldehyd-Gehaltes wurde 15 nicht beobachtet, vermutlich wegen der langen Verweilzeit in der Schmelze zwischen Gaseinleitung und Verarbeitung des Polyesters. Als geeignete Gase werden genannt in den US-Patenten 3 480 587 und 3 486 864 Stickstoff, in DE-Auslegeschrift 10 25 142 Stickstoff, Wasserstoff oder Kohlendioxid, in JP-Auslegeschrift 67-25309 Wasserstoff oder Kohlendioxid, in DE-Offenlegungsschrift 17 20 423 Kohlendioxid und in US-Patent 2 742 451 aliphatische, aromatische oder hydroaromatische Kohlenwasserstoffe, wie Undecan, Benzol oder Decahydronaphthalin.

20 Durch Limitierung der Verweilzeit der Polyesterschmelze zwischen dem Ausgang des Polykondensationsreaktors und dem Eintritt in die Verarbeitungsvorrichtung, hier eine Spinnvorrichtung, auf maximal 20 min, läßt sich der hierbei auftretende Viskositätsabbau der Polyesterschmelze vermindern, z. B. auf 0,05 dl/g bei einer Ausgangs-Intrinsic-Viskosität von 0,96 dl/g (US-Patent 4 072 663). Bei prozeßbedingter mehrstündiger Zwischenlagerung der Polyesterschmelze läßt sich der eintretende Viskositätsabbau reduzieren durch Röhren der Schmelze unter einer Stickstoff- oder Kohlendioxid-Atrnosphäre mit einem Absolut-Druck von 15 bis 40 mm Hg (US-Patent 2 865 892). Aber auch bei reduziertem Viskositätsabbau wird Acetaldehyd nachgebildet, nach unseren Kenntnissen — je nach Temperatur und Verweilzeit — in Mengen bis zu 150 ppm.

25 Nach den vorstehend genannten bekannten Verfahren lassen sich Polyester ausreichend hoher Viskosität zwar ausschließlich in der Schmelzphase herstellen, die im Polyester vorhandene Acetaldehyd-Konzentration ist jedoch zu hoch, um eine direkte Verarbeitung zu Lebensmittelverpackungen zu erlauben. Nach unseren Erfahrungen liegt bei Anwendung dieser Verfahren, einzeln oder in Kombination, der freie Acetaldehyd-Gehalt der Polyesterschmelze am Eintritt in die Formgebungsvorrichtung bei über 30 ppm. Zwar werden Möglichkeiten der Begrenzung des thermischen Abbaus des geschmolzenen Polyesters aufgezeigt, jedoch keinerlei Verfahren 30 zur nachträglichen Reduzierung in der Schmelzphase von bereits gebildeten Abbauprodukten, wie Acetaldehyd.

35 Die Herstellung von geschmacksneutralen Lebensmittelverpackungen aus Polyester erfolgt nach dem Stand der Technik daher so, daß die, durch Schmelzphasen-Polykondensation erhaltene Polyesterschmelze unter Abkühlung granuliert wird und das Granulat einer thermischen Festphasebehandlung in Inertgas, wie Stickstoff oder Helium, oder im Vakuum unterworfen wird und schließlich für die Verarbeitung zu Verpackungsmaterialien wieder aufgeschmolzen wird. Diese Festphasebehandlung führt einerseits zu einer Erhöhung des Molekulargewichtes des Polyesters und andererseits zu einer Verringerung der Acetaldehyd-Konzentration im Polyestergranulat auf weniger als 3 ppm (z. B. US-Patente 4 230 819, 4 238 593 und 4 263 425), wobei nach unseren Feststellungen die Acetaldehyd-Konzentration beim anschließenden Wiederaufschmelzen erneut auf etwa 10 ppm und mehr ansteigen kann. Ein geringerer Anstieg des Acetaldehyd-Gehaltes während des Aufschmelzens des Granulates und der direkt anschließenden Weiterverarbeitung des geschmolzenen Polyesters wird erreicht, indem durch Einspeisen von Inertgas, z. B. Stickstoff, in die Einzugszone des Aufschmelz-Extruders ein Kontakt des Polyesters mit gasförmigem Sauerstoff ausgeschlossen wird (US-Patent 4 142 040). Verbleibende Spuren von Sauerstoff genügen aber für einen verstärkten thermischen Abbau des Polyesters. Auch ist diese Verfahrensweise mit einer der Schmelzepolykondensation nachgeschalteten Festphasebehandlung energetisch 40 und ökonomisch ungünstig. Die Polyesterschmelze muß nach ihrer Herstellung bei der Granulierung zunächst abgekühlt werden und nachfolgend während der Festphasebehandlung wieder erwärmt und schließlich erneut aufgeschmolzen werden. Der zusätzliche apparative Aufwand, bestehend aus Kristallisator und Festphase-Reaktor, ist beachtlich. Darüber hinaus sind amorphe Polyester wegen ihrer Neigung zu Verklebungen einer 45 derartigen Festphasebehandlung nicht zugängig.

50 Nach dem Verfahren des US-Patents 5 080 845 lassen sich Verunreinigungen, wie Monomere und Lösungsmittel, aus Polymeren dadurch entfernen, daß das Polymere in einem ersten Extruder aufgeschmolzen und die Schmelze mit einem überkritischen Extraktionsgas, wie Kohlendioxid, gemischt und anschließend in einem zweiten Extruder vakuument gast wird.

55 Ob nach diesem Verfahren eine für Lebensmittelverpackungen ausreichende Entaldehydisierung von Polyestern erzielbar ist, ist nicht ersichtlich. Polyethylenterephthalat mit einem Restacetaldehyd-Gehalt von 1 ppm wird nach dem Verfahren des DE-Patentes 4 328 013 durch Einleiten von Kohlendioxid und Thermovakuumbehandlung der Polymerschmelze in einem speziellen Zweischneckenknetere mit sieben alternierenden Druckzonen erhalten. Stickstoff und Lösungsmittel sollen auch als Trennmedium geeignet sein. Nachteilig hierbei ist, daß das Verfahren einen kompliziert aufgebauten und daher sehr teuren Extruder erfordert.

60 Es ist ferner bekannt, den Acetaldehyd-Gehalt von Polyestern durch Zusatz von amidgruppenhaltigen Verbindungen, insbesondere von Polyamiden, zu reduzieren (US-Patente 4 837 115, 5 258 235 und 5 266 413). Hierbei ist entweder von Polyester mit einem gegenüber dem am Ausgang aus dem Schmelzepolykondensations-Reaktor 65 gemessenen Wert bereits deutlich reduziertem Acetaldehyd-Gehalt auszugehen oder dem Polyester eine grüße-

re Menge von mindestens 2 Gew.-% Amid-Verbindung zuzusetzen, was aber zu einer Beeinträchtigung der sonstigen Eigenschaften des Polyesters, insbesondere der optischen Eigenschaften, führt.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher, ein Verfahren aufzufinden, welches eine zur direkten Weiterverarbeitung zu Lebensmittelverpackungen ausreichende Entaldehydisierung der Polyesterschmelze vor Eintritt in die Formgebungsvorrichtung ohne intermediäre Überführung des Polyesters im Anschluß an die Schmelzphase-Polykondensation in die feste Form (Granulat) erlaubt. Hierbei ist eine Beeinträchtigung der sonstigen Polyester-Eigenschaften durch Acetaldehyd bindende Zusätze auszuschließen. Des weiteren sollte das Verfahren auch zur Herstellung von amorphen Polyestern mit niedrigem Acetaldehyd-Gehalt geeignet und der erforderliche apparative Aufwand möglichst gering sein.

Die Lösung dieser Aufgabe erfolgt erfindungsgemäß durch ein Verfahren gemäß den Angaben der Patentansprüche. Wesentliche Kennzeichen dieses Verfahrens sind:

- die Herstellung des Polyesters durch Veresterung oder Umesterung und nachfolgende Schmelzpolykondensation erfolgt in Gegenwart üblicher Katalysatoren sowie von zusätzlich 5 bis 60 ppm beim Veresterungsverfahren oder 5 bis 120 ppm beim Umesterungsverfahren an Kobalt oder Kobalt plus Mangan im molaren Verhältnis 1 : 1 bis 3 : 1 und der gleichen bis doppelten molaren Menge an Phosphor, jeweils in Form ihrer polyestерlöslichen Verbindungen;
- unmittelbar nach Austritt aus dem Schmelzphasenpolykondensations-Reaktor wird in die Polyesterschmelze ein sich inert verhaltendes Gas eingeleitet und in der Schmelze gleichmäßig verteilt;
- gleichzeitig oder unmittelbar benachbart zur Gaseinleitung werden der Polyesterschmelze 0,05 bis 1,0 Gew.-% einer schwerflüchtigen, acetaldehydreduzierenden Amid-Verbindung zugesetzt;
- unmittelbar vor Eintritt in die Formgebungsvorrichtung wird die Polyesterschmelze einer Vakuumentgasung unterworfen;
- die Temperatur der Schmelze und deren Verweilzeit werden so gewählt, daß die Polyesterschmelze vom Austritt aus dem Reaktor bis zum Eintritt in die Formgebungsvorrichtung eine Veränderung der Intrinsic-Viskosität von maximal  $\pm 5\%$ , bezogen auf die am Austritt des Reaktors gemessene Viskosität, erfährt;
- die einzuspeisende Gasmenge ist maximal der Polyestermenge gewichtsmäßig gleich und in Verbindung mit den sonstigen Maßnahmen zur Verminderung des Gehaltes der Polyesterschmelze an freiem Acetaldehyd von einem beliebig höheren Wert auf einen Wert von weniger als 5 ppm am Eintritt in die Formgebungsvorrichtung mindestens ausreichend.

Die erfindungsgemäße Einspeisung eines sich inert verhaltenden Gases in die Polyesterschmelze unmittelbar nach Austritt aus dem letzten Schmelzphasenpolykondensations-Reaktor mit nachfolgender Vakuumentgasung führt nicht nur zu einer Begrenzung des weiteren thermischen Abbaus dieser Polyesterschmelze, sondern auch zu einer Verminderung von in der Schmelze bereits vorhandenen Abbauprodukten, wie Acetaldehyd. Durch Zusatz kleiner Mengen an sich bekannter, acetaldehyd-reduzierender, schwerflüchtiger Amid-Verbindungen unmittelbar benachbart zur Gaseinleitung, läßt sich diese acetaldehydmindernde Wirkung noch steigern. Überraschenderweise wurde festgestellt, daß die Entaldehydisierung bei Polyestern, die — zusätzlich zu den üblichen Katalysatoren — in Gegenwart von Kobalt- oder Kobalt- plus Mangan-Verbindungen und von Phosphor-Verbindungen in den angegebenen Mengen hergestellt wurden, wesentlich schneller und vollständiger verläuft als bei Polyestern, die ohne diese Zusätze erzeugt wurden. Auch wurde gefunden, daß auf aufwendige Apparaturen, wie beispielsweise die des DE-Patentes 43 28 013, verzichtet werden kann. Um eine ausreichende Verminderung des Acetaldehyd-Gehaltes des Polyesters zu erreichen genügen bei der erfindungsgemäßen Verfahrensweise einige statische Mischelemente in der Schmelzeleitung direkt nach dem Schmelzphasenpolykondensations-Reaktor und eine an eine Vakuumpumpe angeschlossene Erweiterung der Schmelzeleitung unmittelbar vor der Formgebungsvorrichtung. Durch das erfindungsgemäße Verfahren wird die Herstellung von geformten, geschmacksneutralen Polyesterverpackungen direkt in der Schmelzphase, ohne den bei bekannten Verfahren notwendigen Umweg über eine thermische Festphasebehandlung und ohne Beeinträchtigung der sonstigen Polyester-Eigenschaften durch größere Fremdzusätze in apparativ einfacher Weise möglich.

Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich für alle im Bereich der Lebensmittelverpackungen üblichen, thermoplastischen Polyester, deren Dicarbonsäure-Komponente überwiegend aus Terephthalsäure und/oder Isophthalsäure und/oder 2,6-Naphthalindicarbonsäure besteht und deren Diol-Komponente, neben mindestens etwa 70 Gew.-% Ethylenglykol, andere Diole, wie beispielsweise 1,4-Cyclohexandimethanol und/oder Diethylenglykol, enthalten kann. Bevorzugtes Anwendungsgebiet sind Ethylenterephthalatpolymere und deren mit bis zu etwa 10 Gew.-% der genannten Comonomeren modifizierte Copolymere. Die Intrinsic-Viskosität dieser Polyester liegt am Austritt aus dem Schmelzphasenpolykondensations-Reaktor zweckmäßigerweise bei mindestens 0,50 dl/g, vorzugsweise im Bereich von 0,55 bis 0,85 dl/g (gemessen bei 25°C an einer Lösung von 0,5 g Polyester in 100 ml eines Gemisches aus 3 Gew.-Teilen Phenol und 2 Gew.-Teilen 1,2-Dichlorbenzol).

Derartige Polyester werden durch Veresterung der Dicarbonsäure oder durch Umesterung des Dicarbonsäure-dialkylesters mit dem Diol und nachfolgende Vorkondensation und Schmelzphasen-Polykondensation unter Vakuum in Gegenwart eines üblichen Katalysators, wie Antimon-, Germanium-, Zink-, Zinn-, Titan-, Magnesium- und/oder Lithium-Verbindungen hergestellt. Erfindungsgemäß müssen dem Reaktionsgemisch zusätzlich zu diesen üblichen Katalysatoren beim Veresterungsverfahren 5—60 ppm beziehungsweise beim Umesterungsverfahren 5—120 ppm an Kobalt oder Kobalt plus Mangan im molaren Verhältnis 1 : 1 bis 3 : 1 sowie die gleiche bis doppelte molare Menge an Phosphor, jeweils in Form ihrer polyestерlöslichen Verbindungen, zu einem beliebigen Zeitpunkt vor Abschluß der Schmelzpolykondensation zugesetzt werden. Vorzugsweise werden die Kobalt- und Mangan-Verbindungen kurz vor oder zu Beginn der Polykondensation und die Phosphor-Verbindungen gegen Ende der Polykondensation zugesetzt. Sonstige bekannte Additive, wie Farb-

stoffe, Antistatika und Gleitmittel, können dem Polyester während der Herstellung oder der Verarbeitung zugegeben werden. Die letzte Phase der Polykondensation erfolgt bevorzugt in einem Reaktor, dessen Design die Ausbildung einer großen, ständig erneuerten, freien Schmelzeoberfläche ermöglicht. Beispiele dafür sind die in den US-Patenten 3 617 225 und 5 055 273 beschriebenen Reaktoren. Die aus diesem letzten Polykondensationsreaktor austretende Polyesterschmelze weist, je nach Herstellungsbedingungen, einen Gehalt an freiem Acetaldehyd im Bereich von 30 bis 300 ppm, meistens 40 bis 150 ppm auf und wird direkt, ohne Zwischengranulierung, der Formgebungs vorrichtung zugeführt. Unter Formgebungs vorrichtung ist hier jegliches zur Verarbeitung des Polyesters zu dem gewünschten Verpackungsmaterial geeignetes Formwerkzeug zu verstehen, beispielsweise eine Gießvorrichtung mit Breitschlitzdüse für Folien oder eine Spritzgießeinrichtung für Flaschen-Preformlinge oder für sonstige Formkörper. Vom Austritt aus dem Reaktor bis zum Eintritt in die Formgebungs vorrichtung wird die Polyesterschmelze in der Schmelzphase bei einer Temperatur, die maximal 35°C, bevorzugt maximal 25°C, über der mittels DSC gemessenen Kristallitschmelztemperatur des Polyesters (Probe vor der Messung kurzzeitig auf 300°C erwärmt und sofort abgeschreckt) liegt, gehalten, wobei die Verweilzeit maximal 30 min, vorzugsweise 3 bis 20 min beträgt. Der Schmelzedruck beträgt normalerweise 20 bis 200 bar, bevorzugt 20 bis 100 bar. Unter diesen Bedingungen tritt weder eine weitere Polykondensation noch ein Abbau des Polyesters in nennenswertem Umfang auf, so daß sich die Intrinsic-Viskosität des Polyesters um maximal  $\pm$  5% bezogen auf die am Austritt des Reaktors gemessene Intrinsic-Viskosität, verändert.

Der Gehalt an freiem, im Polyester physikalisch gelösten Acetaldehyd wird hierbei wie folgt bestimmt: Das zu analysierende Polyester-Homopolymer oder -Copolymer wird nach Abkühlung mit flüssigem Stickstoff gemahlen und die Siebfraktion kleiner als 0,4 mm für die Analyse verwendet. 2,0 g der zu bestimmenden Polyesterprobe werden in eine mit Stickstoff gespülte 30-ml-Flasche mit Septum gegeben, die Flasche verschlossen und während 90 min bei 150°C gehalten. Durch das Septum wird dem Gasraum der Flasche eine 2-ml-Probe des Stickstoff-Acetaldehyd-Gasmisches entnommen und der Acetaldehydgehalt gaschromatographisch bestimmt.

Erfindungsgemäß wird in die Polyesterschmelze unmittelbar nach Austritt aus dem Reaktor ein sich inert verhaltendes Gas eingeleitet und in der Schmelze gleichmäßig verteilt. Als Gase besonders geeignet sind Stickstoff, Helium, Kohlendioxid, Methan, Äthan, Butan oder ein Gemisch mindestens zweier dieser Gase. Andere Gase können verwendet werden, vorausgesetzt, sie verhalten sich unter den gegebenen Druck- und Temperaturbedingungen inert gegenüber dem Polyester sowie gegenüber im Polyester vorhandenen Katalysatorresten und ihr Löslichkeitsverhalten erlaubt eine vollständige Desorption während der Vakuumengasung und Formgebung, ohne verbleibende Gaseinschlüsse im Polyester. Der Druck des Gases muß mindestens gleich, vorzugsweise um 5 bis 20 bar höher sein als der Druck der Polyesterschmelze. Die Temperatur des Gases ist so zu wählen, daß der Polyester in der Schmelzphase verbleibt und die vorgegebene Maximaltemperatur nicht überschritten wird. Um eine homogene Verteilung des Gases in der Schmelze zu erreichen, sind in der Schmelzeleitung direkt nach der Gas-Einspeisestelle bevorzugt statische Mischelemente installiert. Der Einsatz anderer geeigneter Mittel, wie beispielsweise Extruder, ist möglich, aber nicht erforderlich.

Die eingeleitete Gasmenge ist maximal gewichtsmäßig gleich der Polyestermenge. Überraschenderweise wurde gefunden, daß die erfindungsgemäß erzielte Verminderung des freien Acetaldehyd-Gehaltes der Polyesterschmelze der Gasmenge nicht proportional ist. Vielmehr nimmt bei steigender Gasmenge und ansonsten konstanten Bedingungen die Acetaldehyd-Konzentration zunächst langsam, dann sehr stark und danach extrem langsam ab. Die dem Bereich sehr starker Abnahme entsprechende Gasmenge hängt primär von der chemischen Natur des Gases, der Temperatur, dem Druck und der Verweilzeit ab, während die Höhe der Anfangskonzentration an Acetaldehyd nur einen geringen Einfluß hat. Die eingeleitete Gasmenge sollte daher mindestens dem Übergang vom Bereich sehr starker Abnahme zum Bereich extrem langsamer Abnahme entsprechen. Anders ausgedrückt, die eingeleitete Gasmenge muß mindestens ausreichen, um in Verbindung mit den sonstigen Maßnahmen eine Verminderung des Gehaltes an freiem Acetaldehyd der Polyesterschmelze von einem beliebig höheren Wert auf einen Wert von weniger als 5 ppm am Eintritt in die Formgebungs vorrichtung zu bewirken. Normalerweise wird dies erreicht bei einem Gewichtsverhältnis von Polyester zu Gas im Bereich von 1 : 0,01 bis 1 : 0,3, bevorzugt im Bereich von 1 : 0,02 bis 1 : 0,15.

Zusätzlich werden der Polyesterschmelze, gleichzeitig oder unmittelbar benachbart zur Gaseinleitung 0,05 bis 1,0 Gew.-% einer schwerflüchtigen Acetaldehyd bindenden Amid-Verbindung zugesetzt und zusammen mit dem Gas in der Schmelze homogen verteilt. Geeignete Amid-Verbindungen sind aus dem Stand der Technik bekannt, wobei aliphatisch-aromatische Polyamide bevorzugt werden. Besonders geeignet sind amorphe, transparente Polyamide, wie beispielsweise die kommerziell erhältlichen Polyamide MXD 6 von Mitsubishi oder SELAR PA 3426 von DuPont oder Copolyamide aus Hexamethylendiamin, Adipinsäure und Terephthalsäure und/oder Isophthalsäure. Auch längerkettige aliphatische Amidverbindungen, wie beispielsweise das Amid der Erucasäure oder die Handelsprodukte Hostalub FA 1 von Hoechst, Irgawax 280 von Ciba-Geigy oder Synthetewax von Comelli/Mailand sind geeignet. Die resultierenden Acetaldehyd-Konzentrationen in der Polyesterschmelze betragen am Eintritt in die Formgebungs vorrichtung nach vorangehender Vakuumengasung weniger als 5 ppm, bevorzugt weniger als 3 ppm. Da es sich hierbei lediglich um die Verminderung des Rest-Acetaldehyd-Gehaltes von weniger als etwa 10 ppm auf weniger als 5 ppm handelt, genügen sehr geringe Mengen von weniger als 1,0 Gew.-%, vorzugsweise von weniger als 0,5 Gew.-% der Amid-Verbindung, so daß keine Beeinträchtigung der sonstigen Polyester-Eigenschaften eintritt.

Die gas- und amidhaltige Polyesterschmelze wird unmittelbar vor Eintritt in die Formgebungs vorrichtung einer Vakuumengasung bei einer Verweilzeit von weniger als 5 min und geringstmöglicher Scherung der Schmelze unterworfen. Bevorzugt erfolgt die Entgasung bei einem Druck von weniger als 20 mbar absolut und einer Verweilzeit von weniger als 3 min, besonders bevorzugt von weniger als 1,5 min, wobei die Verweilzeit vom Austritt aus der Vakuumengasung bis zum Eintritt in die Formgebungs vorrichtung weniger als 1 min beträgt. Die Entgasungs vorrichtung besteht im einfachsten Falle aus einer mit einem Spiralführer versehenen,

an eine Vakuumpumpe angeschlossenen Erweiterung der Schmelzeleitung. Es können aber auch bekannte Apparate, wie Extruder oder Kneter mit Entgasungszone, verwendet werden. Durch diese erfindungsgemäßen Maßnahmen wird eine Verminderung des Gehaltes an freiem Acetaldehyd der Polyesterschmelze auf weniger als 5 ppm am Eintritt in die Formgebungsvorrichtung erzielt. Die Erfindung wird nachstehend anhand von Beispielen näher erläutert.

5

## Beispiele 1 – 11

Die aus einem Schmelzpolykondensations-Reaktor in die zur Formgebungsvorrichtung führende Schmelzeleitung mit 10 in der Leitung installierten SMX-Mischelementen der Firma Sulzer/Schweiz eintretende Polyesterschmelze hatte folgende Eigenschaften:

10

Bei den Beispielen 1 – 4 wurde ein nach dem Umesterungsverfahren hergestelltes Polyethylenterephthalat mit einer Intrinsic-Viskosität von 0,63 dL/g, einem Gehalt an Diethylenglykol von 0,84 Gew.-%, an Kobalt von 22 ppm, an Mangan von 41 ppm und an Phosphor von 55 ppm, einer Carboxyl-Endgruppenkonzentration von 40 meq/kg und einer Kristallitschmelztemperatur (DSC) von 255°C verwendet.

15

Bei den Beispielen 5 – 11 wurde ein nach dem Veresterungsverfahren hergestellter Ethylenenterephthalat-Copolyester mit einer Intrinsic-Viskosität von 0,79 dL/g, einem Gehalt an Diethylenglykol von 1,4 Gew.-%, an Isophthalsäure von 2,5 Gew.-%, an Kobalt von 10 ppm und an Phosphor von 20 ppm, einer Carboxyl-Endgruppenkonzentration von 17 meq/kg und einer Kristallitschmelztemperatur (DSC) von 248°C verwendet.

20

Bei allen Beispielen wurde zu Beginn der Schmelzeleitung auf 280°C erhitzter Stickstoff mit einem Druck von 150 bar in die Polyesterschmelze eingeleitet. Der Druck der Polyesterschmelze im Bereich der Stickstoffeinleitung betrug 135 bar und die Temperatur der Schmelze in der gesamten Schmelzeleitung 280°C, mit Ausnahme vom Beispiel 8, wo die Temperatur 290°C war.

25

Beispiel 9 wurde wie Beispiel 5 durchgeführt, wobei jedoch gleichzeitig zur Stickstoffeinleitung der Polyesterschmelze 0,3 Gew.-% des amorphen Polyamides Sclar PA 3426 der Firma DuPont zugemischt wurden.

25

Beispiel 10 wurde wie Beispiel 6 und Beispiel 11 wie Beispiel 9 durchgeführt, wobei die Polyesterschmelze unmittelbar vor Eintritt in die Formgebungsvorrichtung während 1 min einer Vakuumentgasung bei einem Druck von 1 mbar absolut unterzogen wurde.

30

Die Verweilzeiten in der Schmelzeleitung, die Durchsatzmengen und die gemessenen Konzentrationen an freiem Acetaldehyd in der Polyesterschmelze am Anfang der Schmelzeleitung (Nullwert) und unmittelbar vor Eintritt in die Formgebungsvorrichtung (Endwert) sind in der nachfolgenden Tabelle zusammengestellt. Die Intrinsic-Viskosität der Polyesterschmelze lag bei allen Beispielen am Eintritt in die Formgebungsvorrichtung geringfügig, d. h. um höchstens 5%, niedriger als bei Eintritt in die Schmelzeleitung.

35

Die Beispiele 1 – 10 sind Vergleichsbeispiele die zeigen, daß eine Rest-Acetaldehyd-Konzentration von weniger als 3 ppm nur erreicht wird, wenn sämtliche erfindungsgemäßen Maßnahmen gleichzeitig erfüllt sind (Beispiel 11).

35

Bei- spiel	Polyester- Durchsatz (kg/h)	Verweil- zeit (min)	Acetaldehyd- Nullwert (ppm)	Stickstoff- Durchsatz (1/h)	Acetaldehyd- Endwert (ppm)
1	1,5	10	130	70	13
2	0,75	20	280	40	28
3	0,75	20	280	60	20
4	0,75	20	280	80	15
5	1,5	10	40	55	4,5
6	0,75	20	110	50	20
7	0,75	20	110	60	11
8	1,5	10	82	80	14
9	1,5	10	40	55	3,5
10	0,75	20	110	50	6
11	1,5	10	40	55	2,3

## Patentansprüche

65

1. Verfahren zur direkten Herstellung von geformten, geschmacksneutralen Verpackungen aus thermoplastischen Polyestern, deren Diol-Komponente zu mindestens etwa 70 Gew.-% aus Ethylen glykol, bezogen

# DE 195 03 053 A1

auf Gesamt-Diol, besteht, wobei die Polyesterschmelze nach Austritt aus dem letzten Schmelzphasenpolykondensations-Reaktor in der Schmelzphase direkt der Formgebungs vorrichtung zugeführt wird, dadurch gekennzeichnet,  
daß die Herstellung des Polyesters durch Veresterung oder Umesterung und Schmelzpolykondensation in Gegenwart üblicher Katalysatoren und zusätzlich von 5 bis 60 ppm beim Veresterungsverfahren oder von 5 bis 120 ppm beim Umesterungsverfahren an Kobalt oder an Kobalt plus Mangan im molaren Verhältnis 1 : 1 bis 3 : 1 und der gleichen bis doppelten molaren Menge an Phosphor, jeweils in Form ihrer polylest löslichen Verbindungen, erfolgt,  
daß in die Polyesterschmelze, unmittelbar nach Austritt aus dem Reaktor, ein sich inert verhaltendes Gas in einer zur Verminderung des Gehaltes an freiem Acetaldehyd der Polyesterschmelze mindestens ausreichenden und maximal der Polyester menge gewichtsmäßig gleichen Menge eingeleitet wird und in der Schmelze gleichmäßig verteilt wird,  
daß gleichzeitig oder unmittelbar benachbart zur Gaseinleitung der Polyesterschmelze 0,05 bis 1,0 Gew.-% einer schwerflüchtigen, acetaldehyd reduzierenden Amid-Verbindung zugesetzt werden,  
daß die Polyesterschmelze unmittelbar vor Eintritt in die Formgebungs vorrichtung einer Vakuum entgasung unterworfen wird,  
und daß vom Austritt aus dem Reaktor bis zum Eintritt in die Formgebungs vorrichtung die Polyesterschmelze eine Temperatur von maximal 35°C über der mittels DSC gemessenen Kristallitschmelztemperatur des Polyesters bei einer Verweilzeit von maximal 30 min aufweist.  
2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Gas Stickstoff, Helium, Kohlendioxid, Methan, Äthan, Butan oder ein Gemisch mindestens zweier dieser Gase ist.  
3. Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die gleichmäßige Verteilung des Gases und der Amid-Verbindung in der Polyesterschmelze mittels in der die Schmelze führenden Leitung installierten statischen Mischelementen erfolgt.  
4. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Vakuum entgasung innerhalb einer Verweilzeit von weniger als 5 min bei geringstmöglicher Scherung der Schmelze erfolgt.  
5. Verfahren gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Vakuum entgasung bei einem Druck von weniger als 20 mbar absolut erfolgt und die Verweilzeit der Polyesterschmelze vom Austritt aus der Vakuum entgasung bis zum Eintritt in die Formgebungs vorrichtung weniger als 1 min beträgt.  
6. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Gehalt an freiem Acetaldehyd der Polyesterschmelze am Eintritt in die Formgebungs vorrichtung weniger als 5 ppm beträgt.  
7. Verfahren gemäß Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß der Gehalt an freiem Acetaldehyd der Polyesterschmelze am Eintritt in die Formgebungs vorrichtung weniger als 3 ppm beträgt.  
8. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß vom Austritt aus dem Reaktor bis zum Eintritt in die Formgebungs vorrichtung die Polyesterschmelze eine Veränderung der Intrinsic-Viskosität von maximal + 5%, bezogen auf die am Austritt des Reaktors gemessene Intrinsic-Viskosität, erfährt.  
9. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß der Polyester ein Ethylen dicarboxylat-Homopolyester oder -Copolyester mit einer Intrinsic-Viskosität am Austritt aus dem Reaktor von mindestens 0,50 dl/g ist, wobei die Dicarbonsäure-Komponente aus Terephthalsäure, Isophthalsäure, 2,6-Naphthalindicarbonsäure oder einem Gemisch von mindestens zwei dieser Säuren besteht, und die Diol-Komponente neben Ethylen glykol 1,4-Cyclohexan dimethanol und/oder Diethylen glykol enthalten kann.  
45  
50  
55  
60  
65